Prix Flon
1912

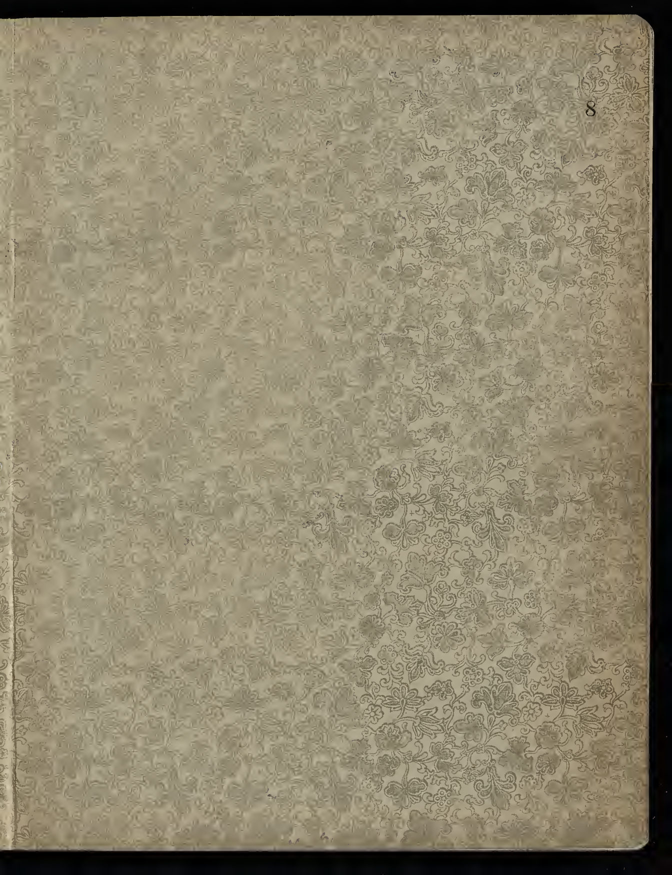
Éd. Lasausse.

Prix Flon 1912

Action des sulfites alcalins
sur les acides acétyléniques

Fixation d'une et de deux molécules
de bisulfite sur la
triple liaison.


ÉCOLE DE PHARMACIE PARIS


8

Prix Flon 1912

E. Lasausse

Action des sulfites alcalins sur les acides acetyleniques

Fixation d'une et de deux molecules de bisulfite de Soude sur la triple liaison

---



Introduction

Généralités sur la saturation de la liaison acetyleniques.

Saturation par SO^3NaH.



La liaison acétylénique possède à un très haut degré la tendance à la saturation. De là résulte son activité chimique considérable et c'est aussi ce qui explique pourquoi les composés acétyléniques sont si rares dans la nature.
Cette tendance à donner des corps plus saturés, se manifeste dans une série de réactions, aujourd'hui classiques, et que je vais rappeler brièvement.

Fixation d'Hydrogène.

Les carbures acétyléniques fixent l'hydrogène (surtout l'hydrogène naissant) en donnant des carbures éthyléniques, qui à leur tour se transforment en carbures saturés. Mr Berthelot signale le fait pour l'acétylène dès l'année 1866. Deux volumes d'acétylène, fixent deux volumes d'hydrogène en donnant deux volumes d'éthylène, et fixent quatre volumes d'hydrogène en donnant deux volumes d'éthane [Ann. Phys. et Chim. (4) t 9 p. 431]

Plus tard Wilde [Bull. Soc Ch. t 11 p.446] provoque la même combinaison, sous l'influence du noir de Platine; puis Sabatier et Senderens appliquent la méthode d'hydrogénation au Nickel, au cobalt, au cuivre qu'on leur doit [CR. (1895) t 128 p. 1173 et t 131 p. 187]

2° Fixation d'Halogènes.

On peut fixer les halogènes sur la liaison acétylénique soit directement, soit sous l'influence de réactifs chlorurants ou bromurants. Il peut s'en fixer soit une soit deux molécules.

3° Fixation d'Hydracides

Il en est de même pour les hydracides. Ainsi la solution saturée et froide d'acide iodhydrique absorbe l'acétylène et selon la durée de la réaction donne les deux composés.

$CH^2 = CHI$ et $CH^3 - CHI^2$

4° Fixation de ClOH et BrOH

Favorsky et Vittorf.

ont montré qu'une molécule de carbure acétylénique fixe deux molécules de ces acides, les oxhydriles se plaçant sur le carbone le moins hydrogéné.

5° Fixation de l'Ozone

Harries [Ber. Deut. Chem. Ges. t 40 p.4907 (1907)] a constaté la formation d'un ozonide très peu stable, préparé en partant de l'acide phénylpropiolique. L'eau le décompose nettement, en deux acides.

6° Fixation de sels métalliques.

$HgCl^2$, $HgBr^2$, $HgSO^4$ se fixent sur la triple liaison; les combinaisons obtenues sont assez stables et ne se dédoublent sous l'action de l'eau qu'au voisinage de la température de l'ébullition (Favorsky)

7° Fixations d'acides organiques.

L'acide acétique se fixe à 280° sur les carbures acétyléniques; les combinaisons sont instables et l'eau les décompose en donnant des cétones [Behal et Desgrez (3) t 7 p.354 (1892)]

8° Fixation des alcools et des phénols.

Une ou deux molécules de ces composés, se fixent selon les conditions où l'on opère, sur la triple liaison. Ces combinaisons ont été réalisées par M. Moureu et ses élèves MM. Brachin et Lazennec, sur les éthers-sels, les nitriles, les cétones, les amides acétyléniques.
Par exemple, sur l'éther-sel $R-C\equiv C-CO^2R'$ on fait réagir l'alcool $R'OH$, on obtient selon les conditions où l'on opère

$$R-C(OR')=CH-CO^2R'$$

ou $R-C(OR')^2-CH^2-CO^2R'$

le dernier composé chauffé à 175° perd $R'OH$ et se transforme en le premier.
Tous deux hydrolysés fournissent l'éther β cétonique $R-CO-CH^2-CO^2R'$

9° Fixation d'amines 1aires et 2aires.

Cette fixation a été effectuée par M. Moureu et ses élèves MM. Lazennec et André. Elle conduit à une méthode régulière d'hydratation de la liaison acétylénique.

10° Fixation d'eau

C'est M. Desgrez qui le premier, en chauffant pendant 3 heures à 325° des carbures acétyléniques avec un peu d'eau a réussi à les hydrater directement, et à remplacer les deux atomes de carbone unis par la triple liaison ($-C \equiv C-$) par le groupement ($-CO-CH^2-$).

L'hydratation par voie indirecte peut se faire par l'intermédiaire des réactifs suivants

Acide sulfurique
sels de mercure
Acides organiques.
Bases organiques 1aires et 2aires
Alcools
Phenols.

Ces réactifs se fixent d'abord sur la triple liaison et l'action ultérieure de l'eau ou des acides étendus décompose les combinaisons obtenues et fournissent des cétones.
Je mentionnerai surtout
a) L'hydratation par l'acide sulfurique réalisée d'abord par Berthelot

sur l'acétylène [Ch t 5 p. 805 (1862)] étendue par Friedel et Balsohn au phénylacétylène [Bull. Soc. Ch. t 35 p. 54] et généralisée par Mr Behal qui de 1885 à 1888 l'a appliquée à toute une série de carbures acétyléniques [Bull. Soc. Ch. t 44 p. 195 ; t 47 p. 33 ; t 48 p. 609 ; t 50 p. 359]

MM. Moureu et Delange ont constaté que la même méthode, applicable aux cétones acétyléniques, ne peut être régulièrement employée avec les nitriles et les amides acétyléniques, les groupements fonctionnels voisins de la triple liaison entrant eux-mêmes en réaction.

b) Les amides les nitriles, les éthers-sels et les cétones acétyléniques peuvent être hydratés très régulièrement en décomposant par les acides (ac. oxalique) les combinaisons que ces corps donnent avec la pipéridine. Cette méthode est due à Mr Moureu et ses élèves MM. Lazennec et André [Bull. Soc. Ch (3) t 35 p. 1179 et p. 1190]

Si l'on compare les réactions qui amènent les composés acétyléniques à la saturation avec les réactions analogues que présentent les composés éthyléniques, on constate entre elles un parallélisme très étroit. Pourtant, on remarque qu'un certain nombre de réactifs, tels que NOCl, N^2O^3, N^2O^4, qui saturent facilement la liaison éthylénique n'ont pas encore ou presque pas été signalés, comme capables de se combiner aux composés acétyléniques. C'est ce qui arrive en particulier pour la fixation des sulfites, des bisulfites et de l'acide sulfureux lui-même. Sur les composés éthyléniques, la fixation a lieu et a été signalée dans de nombreux mémoires, alors que je n'ai pas réussi à en trouver un seul, concernant une réaction semblable, en partant des composés acétyléniques. Il y a là, évidemment, une importante lacune à combler. Mr Moureu, ayant entrepris cette tâche, constata que les bisulfites alcalins, pouvaient être fixés effectivement,

sur la liaison acétylénique en donnant des acides sulfonés. Les sels de soude de ces acides, pouvaient être facilement isolés, ils étaient bien cristallisés.
C'est alors que Mr Moureu me conseilla d'étudier cette réaction, ce que j'ai fait sous sa haute direction.

Pour se rendre compte de la façon dont le bisulfite de soude se fixe sur la liaison acétylénique, on peut prendre avantageusement comme exemple, le phénylpropiolate de méthyle

$C^6H^5-C\equiv C-CO^2CH^3$

Ce corps en fixant une molécule de bisulfite peut conduire à deux schemas possibles.

I $C^6H^5-C(SO^3Na)=CH-CO^2CH^3$

II $C^6H^5-CH=C(SO^3Na)-CO^2CH^3$

Ce sont :

I le cinnamate de méthyle β monosulfonate de soude

II le cinnamate de méthyle α monosulfonate de soude.

Par analogie avec ce qui se passe dans la fixation des alcools sur la triple liaison, c'est le schéma I qui est le plus probable. C'est effectivement, ainsi que nous le verrons plus loin, le corps qui a pu être isolé et dont j'ai réussi à établir la constitution.

Si deux molécules de bisulfite de soude se fixent on peut avoir 3 schémas possibles

I $C^6H^5 - C(SO^3Na)^2 - CH^2 - CO^2CH^3$

II $C^6H^5 - CH(SO^3Na) - CH(SO^3Na) - CO^2CH^3$

III $C^6H^5 - CH^2 - C(SO^3Na)^2 - CO^2CH^3$

Je n'ai pas encore déterminé avec certitude, la formule à adopter pour ce composé que j'ai isolé, en très minime quantité du reste.

ayant ainsi indiqué ~~Ce sont~~ là les deux grandes catégories de composés sulfonés que j'ai préparés dans ce travail, et qui montrent l'analogie complète de cette réaction de fixation

du bisulfite de soude, avec les réactions de saturation de la liaison acétylénique, je dirai que cette réaction est générale, ainsi que le montre ce travail, en ce qui concerne les éthers sels acétyléniques.

Pour exposer les résultats, je ne suivrai pas l'ordre chronologique dans lequel j'ai effectué ces travaux.

Dans une première partie, j'étudierai la condensation d'une molécule de bisulfite de soude avec une molécule d'acide phénylpropiolique ~~de méthyle~~ suivant l'équation

$$C^6H^5-C\equiv C-CO^2H + SO^3Na^2 \rightarrow C^6H^5-\underset{\displaystyle SO^3Na}{C}=CH-CO^2Na$$

et j'établirai la constitution du corps obtenu

Dans une deuxième partie, je généraliserai la fixation du bisulfite de soude sur les éthers-sels acétyléniques

Amylpropiolate de méthyle
Hexylpropiolate de Méthyle
Phénylpropiolate de Méthyle.

et j'étudierai les composés obtenus.

Mais avant de faire l'étude de ces réactions nouvelles, j'exposerai dans deux chapitres préliminaires, les méthodes analytiques que j'ai utilisées et les préparations des matières premières qui ont servi de ~~bases~~ points de départ à ce travail.

Etude Expérimentale

— Chapitre I —

Méthodes d'analyse des composés sulfoniques.

Dessication.

On commence par enlever la majeure partie de l'eau dans le vide sulfurique, puis le corps à dessécher est introduit dans l'étuve à 130°. Dans certains cas, pour arriver à poids constant, il a fallu chauffer jusqu'à 180°

Dosage du Sodium et du Soufre

Le Sodium est dosé à l'état de sulfate de soude suivant le procédé classique.
Le Soufre est dosé suivant la méthode de Carius. En observant exactement les recommandations de ce savant, je suis arrivé rapidement à de bonnes déterminations.

Dosage du Carbone et de l'Hydrogène

Les combustions ont été faites en tube ouvert, en mélangeant la substance à analyser avec un excès d'acide tungstique, qui grâce à son infusibilité sans doute, m'a donné des résultats meilleurs que le chromate de Plomb. J'ai employé pour chaque combustion, environ 1g50 d'acide tungstique calciné avec soin, dans la nacelle de Platine même, qui doit servir à la combustion. On pèse la nacelle calcinée, après l'avoir laissée refroidir dans un exsiccateur. Les pesées doivent être faites rapidement et il est utile de connaître auparavant, le poids approximatif total de la nacelle et de son contenu, pour accélérer les pesées.
On ajoute avec précautions le corps à analyser, préalablement desséché. On effectue le mélange intime de la substance à analyser

avec l'acide tungstique, à l'aide d'une aiguille en platine, en ayant soin de ne rien projeter hors de la nacelle. On pèse. On dessèche pendant le temps nécessaire pour arriver à poids constant, on introduit la nacelle dans le tube à combustion et l'on termine l'opération du dosage à la manière habituelle.

— Chapitre II —

Préparation des Matières premières

Les matières premières qui ont servi à la préparation des dérivés sulfonés sont
1° Les acides acétyléniques.
2° Les éthers acétyléniques
3° Le bisulfite de soude

Préparation des acides et des éthers-sels acétyléniques
Elle se décompose en
1° Préparation des carbures acétyléniques
2° Préparation des dérivés sodés de ces carbures.
3° Préparation des acides à partir des carbures sodés
4° Ethérification des acides.
Les composés acétyléniques que j'ai successivement préparés sont
Carbures L'œnanthylidène
Le caprylidène
Le phénylacétylène
ainsi que les acides acétyléniques correspondants

Acides | Ac. amylpropiolique
Ac. héxylpropiolique
Ac. phénylpropiolique.
et leurs éthers méthyliques.

Préparation de l'oenanthylidène

Il a été préparé en suivant la technique indiquée par Desgrez [Ann. Chim. et de Phys. (7) t 3 p. 209 (1894)]

On décompose par la potasse sèche le chlorure d'oenanthylidène $C^5H^{11}CH^2-CHCl^2$ bouillant entre 60° et 75° sous 15 mm. On utilise comme récipient, une bouteille à mercure, placée dans un Bain d'Huile et surmontée d'un tube de Würtz à deux boules. Ce tube est muni d'un thermomètre. Dans la bouteille, on introduit une molécule de dérivé dichloré et cinq molécules de potasse ou de soude, récemment fondue. On chauffe lentement vers 200°. Il passe d'abord un mélange

de carbure et d'eau, le thermomètre de l'appareil indique 88°-90°.
Après une dizaine d'heures, on porte à 270° l'heptène chloré qui se forme et qui bout à 155° est condensé par le tube de Wurtz et entre à nouveau en réaction. Le carbure décanté, séché est rectifié. On recueille la portion 105°-115° que l'on purifie en ajoutant le carbure dilué dans trois volumes d'éther, à une solution de chlorure cuivreux ammoniacal. La combinaison cuprique essorée est décomposée par 10 fois son volume d'acide chlorhydrique dilué au 1/10e. On distille, on sèche sur $CaCl^2$, on rectifie et on recueille la portion 101°-102° sous 750 mm.

Préparation du Caprylidène.

On part de la méthylhexylcétone

obtenue elle-même par oxydation de l'alcool caprylique.

$C^6H^{13}-CHOH-CH^3 \xrightarrow{oxydé} C^6H^{13}-CO-CH^3$.

On fait le dichlorure qui passe de 70° à 85° sous 12mm. et on le traite par la potasse sèche suivant la technique déjà décrite à propos de l'oenanthylidène.

Le mélange de carbures obtenu est rectifié. On recueille la portion 125-135° qu'on purifie par l'intermédiaire de la combinaison cuprique, comme il est dit plus haut.

Le caprylidène bout à 131°-132° sous 762mm. Sa densité à zéro $D_0 = 0.7701$.

Préparation du Phénylacétylène.

J'ai suivi pour cette préparation la technique indiquée par MM. Moureu et Delange [Bull. Soc. Chim. (3) t 25 p. 309]

L'éthylbenzène obtenu soit par hydrogénation de l'acétophénone [Bull. Soc. Ch. t 33 p. 14 (1905)] suivant la méthode indiquée par M. Darzens, soit par condensation du bromure d'éthyle avec le benzène sec

sous l'influence de chlorure d'aluminium, est bromé directement, ce qui conduit au bromure de styrolène $C^6H^5-CHBr-CH^2Br$ avec départ d'acide bromhydrique.
On fait tomber goutte à goutte sur 106 gr (1 molec.) d'éthylbenzène, chauffé à reflux au B. d'huile, 320 gr (2 mol.) de brome sec. L'acide bromhydrique dégagé est condensé dans de l'eau. Le contenu du ballon se solidifie par refroidissement. Il est presque blanc et fond vers 63°.
Ce produit est employé, sans purifications ultérieures. 100 gr. sont dissous dans 100 gr d'alcool à 95°. et on ajoute peu à peu au moyen d'une ampoule à robinet une solution de 65 gr de potasse (préalablement fondue) dans 3 fois son poids d'alcool à 95°.
Une réaction énergique se déclare et l'on continue à chauffer à reflux pendant 1/2 heure. On verse dans 3 ou 4 fois son volume d'eau qui dissout le bromure alcalin formé. On épuise 2 fois à l'éther qu'on sèche et qu'on évapore

L'huile brune recueillie est distillée dans un appareil à rectifier, ~~à la pression~~ on recueille ce qui passe avant 72°" sous 12mm. De cette portion rectifiée à nouveau à la pression ordinaire on recueille ce qui passe de 140° à 146°. Les résidus sont considérés et traités comme du styrolène monobromé.
On les chauffe pendant 6 heures avec 3 molec. de potasse dissoute dans 3 fois son poids d'alcool. On recommence le traitement qui donne de nouveaux résidus qu'on traite une ~~troisième~~ fois encore comme du styrolène monobromé.
On obtient ainsi à partir de l'éthylbenzène, un rendement de ~~49%~~ en Phénylacétylène de 49% de la théorie.

Carbures acétyléniques sodés.

Les trois carbures sodés se préparent d'une manière identique. On introduit la quantité théorique de sodium en poudre

dans une solution au 1/8e du carbure dans l'éther anhydre.

<u>Acides acétyléniques</u> La bouillie obtenue ainsi est mise en suspension dans l'éther anhydre. On en utilise 30 à 40 gr. environ pour 150 cm³ d'éther anhydre. On fait passer dans la masse, pendant 8 à 10 heures, un courant lent d'acide carbonique.
On chauffe ensuite à reflux pendant 10 heures en remplaçant l'éther entraîné. On verse dans de l'eau glacée. On décante.
On ajoute un léger excès d'acide sulfurique dilué. L'acide acétylénique qui surnage est épuisé à l'éther. On sèche sur le sulfate de soude et on rectifie dans un très bon vide.

<u>Ethers acétyléniques</u>. La éthérification des acides acétyléniques par l'alcool méthylique et l'alcool éthylique

se fait d'une façon régulière en présence de l'acide sulfurique.

Description des Acides et des Ethers sels acétyléniques. utilisés dans ce travail.

<u>Acide amylpropiolique</u> PF entre +3° et +6°
$D_{18°} = 0.9677$
Ether Methylique Eb. 107/20 mm.
" D_0 0,9524

<u>Acide héxylpropiolique</u> PF −10°
Eb 154°-156°/18 mm.
$D_0 = 0,9644$
Ether Methylique Eb. 122°/19 mm.
" $D_0 = 0,9338$

<u>Acide Phénylpropiolique</u> PF 136°-137°
Ether methylique Eb. 139°-141°/18 mm.

Préparation du Bisulfite de Soude

Il a été préparé en partant d'un carbonate de soude pur et vérifié. Ce carbonate de soude a été traité (en solution concentrée) par un courant d'acide sulfureux. Le gaz sulfureux était obtenu par action de l'acide sulfurique sur le charbon et lavé dans de l'eau.

La densité de la solution de bisulfite était D = 1.34.

Cette solution ~~titrée~~, contenait à coté d'une petite quantité de sulfate de soude 38.8 % en poids de bisulfite SO^3NaH, ainsi que le montrait le dosage de SO^2, de Na et de SO^4H^2

— Chapitre III —

Action du sulfite neutre de Sodium sur l'acide phénylpropiolique. Préparation, caractères, constitution du sulfocinnamate de sodium obtenu.

Si l'on chauffe pendant 8 heures à 100° 1 mol. d'ac phénylpropiolique avec 1,5 molécule de sulfite de soude, on constate, après réaction, qu'il ne reste plus en solution qu'une demi-molécule de sulfite de soude. (Il suffit pour cela de doser SO^2 dans la liqueur avant et après réaction.)

D'autre part il se forme le sel de soude d'un acide sulfonique, qui ainsi qu'on va le voir est le composé $C^6H^5-C(SO^3Na)=CH-CO^2Na$

La réaction a lieu suivant l'équation

$$C^6H^5-C\equiv C-CO^2H + SO^3Na^2 \longrightarrow C^6H^5-C(SO^3Na)=CH-CO^2Na$$

Préparation du sulfocinnamate de Soude.

On dissout 30 gr de sulfite de soude ~~titré~~ cristallisé et dont on a déterminé la teneur en SO^3Na^2 (Cette quantité de 30 gr.

correspondait dans mes expériences à 1,5 mol de SO^3Na^2) dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir un volume total de 100 cm³.
La solution obtenue est introduite dans un matras de Wurtz contenant 10gr (1mol) d'ac phénylpropiolique. Le matras est scellé et chauffé 8 heures à 100°. A l'ouverture pas de pression. On épuise à l'éther le contenu du matras préalablement étendu d'eau, pour enlever un peu d'acétylène formé.
La liqueur épuisée est amenée à un volume connu par addition d'eau. On y détermine sur une prise d'essai de 2 cm³ la teneur approximative en SO^2. Ce dosage permet d'ajouter approximativement la quantité d'eau oxygénée titrée nécessaire pour transformer tout le sulfite en sulfate. On arrête les additions d'eau oxygénée dès qu'une prise d'essai ne décolore plus l'eau iodée.
L'eau oxygénée que j'employais était exempte d'acide chlorhydrique, elle était neutre et obtenue par distillation

dans le vide. Je la conservais parfaitement dans des flacons paraffinés intérieurement.

La liqueur traitée par l'eau oxygénée est neutralisée par l'acide acétique au 1/10e (environ 5 cm³) et distillée dans le vide pour ramener son volume à 140 cm³. ~~On effectue alors des précipitations fractionnées~~. On précipite le sulfate de soude par 600 cm³ d'alcool à 95°. On laisse cristalliser une nuit. Le lendemain, on essore. On épuise les cristaux essorés de sulfate de soude par l'alcool à 85° bouillant environ 100 cm³ on filtre. Les liqueurs alcooliques privées de sulfates (ce qu'on vérifie) sont alors distillées dans le vide à sec. On redissout dans 20 cm³ d'eau et l'on effectue des précipitations fractionnées au moyen de l'alcool. Pour cela on porte à l'ébullition et en maintenant l'ébullition, on ajoute de l'alcool à 95° jusqu'à commencement de trouble que on redissous ds le moins d'eau possible. On laisse cristalliser. La liqueur, après ~~un premier~~ on la fait essorage, est concentrée et cristallisée à nouveau

par addition d'alcool. En 3 précipitations on arrive à isoler 13 à 15 gr. de produit sensiblement pur. La quantité théorique est de 17g.2.
On fait recristalliser le sel obtenu en le dissolvant dans l'alcool à 40°" employé à chaud et en quantité juste suffisante. A la solution obtenue, on ajoute 5 fois son volume d'alcool à 95° on laisse cristalliser lentement.
Les cristaux obtenus observés à un fort grossissement, se présentent sous forme de grosses aiguilles, aiguës, barbelées, rayonnant souvent autour d'un centre.

Analyse du corps. Dosage de l'eau

2g.7300 de substance séchée à l'air, à poids constant perdent 0.1728 soit
$H^2O\% = 6.33$
théorie pour $C^6H^5-C^2(SO^3NaH)-CO^2Na + H^2O$
$H^2O\% = 6.55$.

Dosage du Sodium

subst 0.2763
SO^4Na^2 0.1230

$Na\% = 16.91$

{ subst 0,2359
{ SO^4Na^2 0.1230

Na % = 16.91

{ subst 0,2763
{ SO^4Na^2 0.1448

Na % = 16.99.

Dosage du Soufre

{ subst 0,3565
{ SO^4Ba 0.3076

S % = 11.85

{ subst 0,2992
{ SO^4Ba 0,2594

S % = 11.91

Théorie pour le corps anhydre Na % = 16.91
S % = 11.77

Le produit cristallisé, mis en solution dans l'eau distillée, décolore abondamment le permanganate de potasse à froid, décolore l'eau de brôme.
Il ne précipite pas par l'acétate neutre de Plomb, ni par le Chlorure de Baryum.
Jusqu'ici je ne l'ai étudié que dans le but d'en établir la constitution

mais je me réserve de faire une étude plus approfondie de ce corps, qui n'a pas d'analogue connu.

Pour établir la constitution de ce composé j'ai fait réagir sur lui les acides et les bases.

Action de SO^4H^2 sur le sulfocinnamate de Sodium

8 heures à 120°. Un gramme de composé sulfoné est chauffé avec 20 cm³ d'acide sulfurique à 50%.
A l'ouverture du tube, faible pression.
Le contenu étendu d'eau est distillé.
Le distillat entraîne de l'acide sulfureux et des gouttelettes huileuses à odeur d'acétophénone.

Action de l'acide chlorhydrique concentré.

Utilisant les indications fournies par la réaction précédente j'ai fait réagir l'acide chlorhydrique pur, concentré (22°B) à la température de 115°, de 130° et de 150° sur le sulfocinnamate de Sodium.
J'ai obtenu dans tous les cas un

départ de CO^2, de SO^2, et formation de gouttelettes huileuses que j'ai caractérisé comme étant de l'acétophénone. La quantité de gaz formé est d'autant plus abondante que la température est plus élevée. Le gaz dominant est l'acide carbonique

Dans trois tubes contenant chacun 2gr de sulfocinnamate de sodium on introduit 20 cm³ d'acide chlorhydrique pur, concentré. Les 3 tubes sont scellés et chauffés pendant 8 heures: Le 1er à 150° le second à 135° le troisième à 115°. Puis on les laisse refroidir. A l'ouverture le tube chauffé à 150 cm³ dégage 110 cm³ de gaz; ~~et~~ d'après le volume gazeux restant dans le tube et d'après l'analyse, on calcule que dans cette réaction il a dû se former environ 130 cm³ d'acide carbonique c'est à dire que le carboxyle a réagi en libérant la presque totalité de l'acide carbonique qu'il est susceptible de fournir (160 cm³.)

Dans le tube chauffé à 135°, il ne s'est formé d'après les mesures effectuées que 65 cm³ de CO^2

Les produits gazeux du tube chauffé à 115° ont été perdus par accident.

Le traitement ultérieur du liquide contenu dans les trois tubes a été identique. Dans chacun d'eux, il s'est formé un dépôt de NaCl. Le tube chauffé à 115° contient une liqueur limpide. Les deux autres contiennent un enduit brunâtre, qui est beaucoup plus abondant dans le tube chauffé à 150°

On étend d'eau le contenu de chaque tube et on distille. Le distillat entraîne de l'acide sulfureux que l'on caractérise par l'ensemble de ses réactions. Il entraîne aussi des gouttes huileuses à odeur d'acétophénone. Le résidu de la distillation, filtré et évaporé dans le vide à sec.

contient du chlorure de sodium et du sulfate de soude. Les résidus d'évaporation dans le vide obtenus à partir des tubes chauffés à 135° et 115°, charbonnent un peu par calcination. La substance noirâtre qui enduit les tubes et qui reste sur le filtre ~~est~~ soluble dans le benzène. Je ne l'ai pas ~~caractérisé~~ identifiée.

Les gouttelettes huileuses à odeur d'acétophénone recueillies dans les 3 opérations (surtout abondantes à 135°.) sont rassemblées, débarassées de l'eau qui les surnage et dissoutes dans le moins possible d'alcool à 95°. Leur poids total est de 0g.50 environ.
Si à la solution alcoolique, on ajoute une solution aqueuse concentrée contenant 0g.75 de chlorhydrate de semicarbazide et 0g,75 de l'acétate de soude fondu. On obtient presque immédiatement un précipité, que l'on compare au microscope avec la semicarbazone de l'acétophénone préparée récemment

et d'une manière identique. L'aspect des cristaux est le même. Les cristaux sont essorés, lavés à l'alcool, séchés dans le vide sulfurique. On prend alors <u>simultanément</u> leur point de fusion et celui de leur mélange à parties égales. Les trois points de fusion sont identiques (~~[illegible]~~ (199° corr)

Le produit noir indéterminé provient peut être de l'action de HCl à haute température sur l'acétophénone formé

<u>Action de la Soude</u> C'est surtout en agissant à la température de 220° que la soude m'a donné des résultats nets permettant des conclusions. Aussi je ne parlerai que des essais effectués à cette température.

Un creuset de Nickel est chauffé au bain de sable fin et contient 10 gr. de soude pure <u>exempte de sulfates</u>. On provoque la fusion aqueuse. La température ~~du mélange~~ est donnée par un thermomètre placé dans une gaine de cuivre contenant un peu d'huile pour

noyer le réservoir du thermomètre.
Quand la soude est bien fondue, on introduit deux grammes de sulfocinnamate disodique par petites portions et en agitant le contenu du creuset avec la gaine de nickel. On élève ensuite la température et l'on maintient celle-ci entre 220° et 230° pendant 1/4 d'heure.
Le contenu du creuset est dissous dans l'eau après refroidissement. La solution aqueuse filtrée est neutralisée très exactement par l'acide chlorhydrique. A ce moment, une prise d'essai additionnée de perchlorure de fer étendu donne une coloration brune intense. De plus on y caractérise avec une netteté parfaite la présence de sulfites et de sulfates.
On acidule alors franchement par l'acide chlorhydrique et l'on épuise à l'éther. L'éther séché, puis évaporé à froid ds le vide, laisse un résidu blanc cristallisé, odorant qui fond exactement à 121°.

Mélangé avec de l'acide benzoïque à parties égales, le point de fusion du mélange est toujours 121°. qui est le point de fusion de l'acide benzoïque. Enfin une petite portion du corps blanc isolé, éthérifiée par l'alcool et l'acide sulfurique donne une odeur très nette de benzoate d'éthyle

J'ai essayé d'autre part, mais sans succès, de caractériser l'acide acétique dans les produits de réaction. La quantité ~~formée~~ qui a pu se former est, il est vrai, très faible et elle est noyée dans une grande masse ; de plus, l'acétate de soude à la température de 220-230° a pu se décomposer en partie ou en totalité en donnant du méthane et du carbonate de soude.

Si nous cherchons à interpréter les résultats obtenus dans les deux séries d'expériences rapportées, et si nous considérons les deux schémas possibles

I $C^6H^5 - C(SO^3H) = CH - CO^2H$

II $C^6H^5 - CH = C(SO^3H) - CO^2H$.

on voit que les réactions obtenues sont facilement explicables en partant du schema I et qu'elles sont beaucoup moins compréhensibles à partir du schema II.

Sous l'action des acides par exemple, le départ de CO^2, de SO^2 et la formation d'acétophénone s'expliquent de la façon suivante, en concordance avec les faits connus jusqu'ici.

I $C^6H^5 - C(SO^3H) = CH - CO^2H$ donne en perdant CO^2

$C^6H^5 - C(SO^3H) = CH^2$

simultanément ou consécutivement, le phénomène d'hydratation ~~do~~ donne naissance à de l'acide sulfureux

$$\begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C(SO^3H) \\ \| \\ CH^2 \end{array} + H|OH = \begin{array}{c} C^6H^5 \\ | \\ C(OH) \\ \| \\ CH^2 \end{array} + SO^3H^2$$

Le corps $C^6H^5 - C(OH) = CH^2$ s'isomérise en acétophénone $C^6H^5 - CO - CH^3$

Sous l'action des alcalis de même

I $C^6H^5-C(SO^3Na)=CH-CO^2Na + NaO/H$

donne successivement

$\rightarrow C^6H^5-C(OH)=CH-CO^2Na + SO^3Na^2$

$\rightarrow C^6H^5-CO-CH^2-CO^2Na$

Sous l'action d'une nouvelle molécule de soude, conformément aux faits connus ce dernier corps se coupe

$C^6H^5-CO-CH^2-CO^2Na + NaO/H.$

$\rightarrow C^6H^5-COONa + CH^3-CO^2Na$

En résumé, de l'ensemble des réactions étudiées, je crois pouvoir conclure que le corps obtenu par action du sulfite neutre de sodium sur ~~[illegible]~~ l'acide phénylpropiolique est le sel de sodium de l'acide cinnamique β sulfoné

$C^6H^5-C(SO^3Na)=CH-CO^2Na$

Le corps est intéressant, par ce fait, qu'on n'en connait pas d'analogue.

— Chapitre IV —

Action du bisulfite de soude sur les éthers sels acétyléniques

Dans la série aliphatique, la condensation a été réalisée sur les deux éthers-sels voisins
Amylpropiolate de Méthyle
Hexylpropiolate de Méthyle
Dans les deux cas la préparation est identique.
Je donnerai ici, la ~~préparation~~

Condensation du bisulfite de soude avec l'amylpropiolate de méthyle

On fait entrer en réaction

~~Phényl~~ Amylpropiolate de méthyle	50 gr
Bisulfite de soude (D. 1.34)	500 gr

Le mélange est chauffé à reflux au Bain de sable fin pendant une trentaine d'heures. Au bout de ce temps, on décante l'huile qui n'a pas réagi (environ 20 g.) et on la met à bouillir de nouveau avec 200 gr. de bisulfite en solution. On arrête l'opération quand toute l'huile a disparu. Par refroidissement, la solution se prend en masse cristalline, ou plutôt

en une bouillie épaisse de fines aiguilles qu'on essore et qu'on lave à l'éther, puis à l'alcool; car ces cristaux sont solubles dans l'eau. On a obtenu ainsi en tout 140 gr. de produit essoré et lavé et presque sec. Pour le purifier, on fait cristalliser 25 gr de ce sel brut, dans une liqueur hydroalcoolique obtenue en mélangeant 100 cm³ d'alcool à 95° avec 12 cm³ d'eau. Il se dépose très vite par refroidissement un sel blanc, cristallisé en longs batonnets brillants et soyeux. Le sel examiné au microscope, paraît très homogène. Il est très soluble dans l'eau et la solution aqueuse ne donne pas trace de précipité par le chlorure de baryum. On recueille ainsi le sel qui séché à l'air pèse 55 gr. Le residu resté sur le filtre pèse environ 30 gr. et donne la réaction des sulfites et des sulfates. La liqueur hydroalcoolique, mère de filtration, ne précipite pas par le chlorure de Baryum. Distillée, elle donne 10 gr de residu sec, d'où par cristallisation on retire encore 4 gr. de produit exempt de sulfates.

En résumé 50 gr. d'amylpropiolate de méthyle ont permis d'extraire 99 gr. de produit cristallisé homogène au microscope et exempt de sulfates.
Ce corps comme on le verra résulte de la fixation de 2 molécules de SO^3NaH avec disparition de la triple liaison et obtention d'un corps saturé. Au microscope ce sont de belles aiguilles.

<u>Cristallisation</u>. Pour le purifier 20 gr. de ce corps sont dissous dans 100 cm³ d'alcool à 85° bouillant, et la solution est filtrée à l'entonnoir à filtration chaude.
Presque tout cristallise par refroidissement. On sèche à l'air à poids constant. Le composé soumis alors à l'analyse répond à la formule

$$C^5H^{11}-C^2(SO^3NaH)-CO^2CH^3+2H^2O.$$

<u>Dosage de l'eau d'hydratation</u>

4.g 5346 perdent dans l'étuve à 130°
0,4072 soit 8.98% de leur poids
théorie pour $2H^2O$ est de $H^2O\% = 9,04$.

<u>Analyse du corps hydraté</u>

a) <u>Sodium</u> { subst 0,7627 ; SO^4Na^2 0,2700 — $Na\% = 11.48$

{subst. 0,4657 / SO^4Na^2 0,1654} $Na\% = 11.49$

b) <u>Soufre</u>

{subst 0,4453 / SO^4Ba 0,5216} $S\% = 15.94$

{subst 0,4563 / SO^4Ba 0,5291} $S\% = 15.92$

Théorie pour $C^9H^{10}O^{10}S^2Na^2$

$Na\% = 11.55$ et $S\% = 16.08$.

<u>Analyse du corps anhydre.</u>

a) Sodium {subst 0,6505 / SO^4Na^2 0,2523} .... $Na\% = 12.57$

{subst 0,5138 / SO^4Na^2 0,2009} .... $Na\% = 12.68$

b) Soufre {subst 0.4664 / SO^4Ba 0,6046} .... $S\% = 17.8$

{subst 0,4320 / SO^4Ba 0,5590} .... $S\% = 17.77$

c) Combustion {subst 0,2769 / CO^2 0,3020 / H^2O 0,1159} .... {$C\% = 29.74$ / $H\% = 4.65$}

{subst 0,3100 / CO^2 0,3360 / H^2O 0,1290} .... {$C\% = 29.56$ / $H\% = 4.62$}

Théorie pour le corps anhydre $C^9H^{16}O^8S^2Na^2$

$Na\% = 12.70$ — $C\% = 29.83$

$S\% = 17.68$ — $H\% = 4.42$

Dans le but d'établir la constitution de l'amylpropionate de méthyle, disulfonate de sodium ainsi obtenu, j'ai étudié successivement

1° la saponification, caractérisation de la fonction éther-sel méthylique. Préparation du sel trisodique.

2° Préparations des sels de Baryum correspondants aux deux sels Disulfonés Disodiques et Trisodiques.

3° Essai d'éthérification des groupements sulfonés par le sulfate de méthyle.

4° Action de l'eau à 170°

5° Action de l'acide chlorhydrique concentré à différentes températures.

Saponification de la fonction éther-sel.

Un gramme d'amylpropionate de méthyle Disulfonate de soude, nécessitent théoriquement 5 cm³ $NaOH \times \frac{N}{2}$ pour être saponifiés.
Si on effectue la saponification en présence d'un excès de soude, soit à la température du Laboratoire soit au B. Marie.
On constate que la quantité de soude disparue est supérieure à 5 cm³, il y a donc à côté de la saponification qui a lieu, puisqu'on caractérise l'alcool méthylique, une réaction secondaire

J'ai caractérisé l'alcool méthylique, dans les produits de la saponification effectuée à reflux. J'ai employé pour cela la méthode de Denigès (CR t 150 p. 530 et 832,) Après avoir neutralisé exactement par $SO^4H^2 \times \frac{N}{2}$ les liqueurs résultant des différents essais de saponification, j'ai distillé ces liqueurs dans un petit appareil distillatoire en verre. J'ai recueilli les 5 premiers cm³ environ. J'en ai prélevé 3 cm³ que j'ai introduits dans un gros tube à essai avec $0^{cm^3}1$ d'alcool éthylique pur à 90°. 95°; et 2 cm³ de permanganate de potasse à 2,5% et $0^{cm^3}2$ d'acide sulfurique pur. Après deux ou trois minutes, on introduit encore 1 cm³ d'ac. oxalique à 8% et après agitation 1 cm³ d'acide sulfurique. Dès que la décoloration est obtenue on ajoute 5 cm³ de rosaniline bisulfitée. On mélange. au bout d'un quart d'heure si l'on a même de très faibles quantités d'alcool méthylique, on a une coloration qui peut aller du gris bleu, au rouge foncé. On peut déceler ainsi 0^g01 d'alcool méthylique dans 100 cm³ de solution.

Cette réaction est fidèle et sensible. Je l'ai toujours effectuée à blanc sur des espèces témoins et je l'ai vérifiée en détails.

Préparation du sel trisodique $C^3H^{11}-C^7(SO^3NaH)^2-CO^2Na$

Un gramme d'amylpropionate de méthyle disulfonate de sodium est additionné de 5 cm³ de NaOH × $\frac{N}{2}$. On laisse réagir à froid pendant une semaine et on neutralise à la phtaléine (il suffit de 1 à 2 dixièmes de cm³) avec de l'acide acétique $\frac{N}{2}$. On évapore dans le vide et l'on fait cristalliser dans 15 cm³ d'alcool à 80° à l'ébullition, on filtre à l'entonnoir à filtration chaude. On isole ainsi 0g,50 de produit qui au microscope paraît homogène, et cristallise en aiguilles plates, courtes et rectangulaires.

Dosage de l'eau d'hydratation.

1,2389 de substance perdent 0g,2754 à 180°.
soit H^2O % = 22,22
théorie pour $6H^2O$ = 22,59.

Dosage du sodium sur le sel séché à 180°

{subst 0,3190
{SO^4Na^2 0.1825

Na % = 18.55

{subst 0,2242
{SO^4Na^2 0,1280 Na % = 18.51

{subst 0,3565
{SO^4Na^2 0,2070 Na % = 18.83

théorie Na % = 18.65

Préparation de l'amylpropionate de Méthyle Disulfonate de Baryum

2 gr de sels disodique dissous dans 6 cm³ d'eau froide sont précipités par 1g.26 de $BaCl^2$ cristallisé dissous dans 4 cm³ d'eau distillée. Le précipité est immédiat, on l'essore, on le lave jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par NO^3Ag. On sèche à l'air à poids constant.

Dosage de l'eau d'hydratation

à 180° le corps perd 13.40% d'eau (subst 2,2525 perdant 0g,3017)

Dosage du Baryum

{subst 0.4112
{SO^4Ba 0,2103 Ba % = 30.10

{subst 0,4774
{SO^4Ba 0,2440 Ba % = 30,08

théorie pour $C^5H^{11}-C^4H^2(SO^3)^2Ba-CO^2CH^3+$ [illegible]
Ba % = 30,24.

Ce sel est cristallisé en aiguilles courtes.

Préparation du Disulfoamylpropionate tribarytique

On précipite le sel trisodique correspondant

(1 molécule) par $\frac{3}{2}$ molec. de $BaCl^2$ cristallisé
0g50 de sel trisodique dissous dans 3 cm³
d'eau, sont additionnés de 0,50 de Chlorure de
Baryum crist. dissous dans 2cm³ d'eau
le lavage du précipité doit être fait avec
ménagements, car il paraît assez soluble
dans l'eau. On dose le Baryum sur le sel
séché à 180°

{subst. 0,2237
{SO^4Ba 0.1537 $Ba\% = 40.46$

{subst. 0,2055
{SO^4Ba 0.1414 $Ba\% = 40.49$.

Théorie pour $C^5H^{11}-C^2H^2(SO^3)^2Ba-CO^2Ba/2$
$Ba\% = 40.57$

Essai de préparation du Triéther Méthylique
de l'acide disulfoamylpropionique.

J'ai fait réagir dans différentes conditions le
sulfate de méthyle sur l'amylpropionate de
méthyle disulfonate de soude; je n'ai pas réussi à
isoler le triéther et j'ai retrouvé le sel de
soude dont je suis parti. Je l'ai caractérisé
par un dosage et par sa forme cristalline.
Je n'insiste pas sur ces essais infructueux

Action de l'eau à 170° sur l'amylpropionate de méthyle disulfonate de soude.

Cette action a eu pour effet simplement de saponifier la fonction éther-sel en partie seulement. ~~Dans la liqueur~~ Il n'y a pas eu départ de CO^2, mais on trouve dans la liqueur des sulfates et la présence d'un corps qui réduit le permanganate de potasse.

Je suis parti de 2gr. de sel de soude que j'ai chauffé avec 5 cm³ d'eau pendant 7 heures à 170°. Dans la solution obtenue, extraite après l'ouverture du tube, j'ai caractérisé l'alcool méthylique et j'ai dosé l'acidité. J'ai constaté ainsi que la saponification n'était pas complète. De plus j'ai dosé le sulfate formé. ~~Quoique~~ Ici aussi la réaction n'est pas complète et je n'ai retrouvé qu'un quart seulement du soufre du sulfonate transformé en sulfate.

Le produit de réaction n'a pas d'odeur, l'éther ne lui enlève rien.

Action de l'acide chlorhydrique à 120° et à 150°

Elle est tout à fait comparable à ce qui se passe quand on fait réagir HCl dans les mêmes conditions sur le sulfocinnamate de soude.

2 gr. d'amylpropionate de méthyle disulfonate Na chauffés avec 10 cm³ d'HCl pendant 7 heures à 115° ; on recueille à l'ouverture 135 cm³ de gaz sont recueillis : c'est un mélange d'air de CO^2, de SO^2 où l'acide carbonique domine. Le contenu du tube est fortement coloré en noir, étendu d'eau et distillé, le distillat entraîne une huile possédant l'odeur pénétrante de la méthylamylcétone, et entraîne aussi de l'acide sulfureux. La saponification de la fonction éther-sel est complète, car après saponification et distillation de quelques cm³, le produit distillé ne donne plus la réaction de l'alcool méthylique par la méthode de Denigès.

Si l'on chauffe 4 gr. du même sel de soude avec 12 cm³ d'HCl pur et concentré pendant 4 heures seulement et à 120°, la décomposition indiquée plus haut n'est que partielle et on arrive à isoler l'acide $C^5H^{11}-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2H$. On isole ici 130 cm³ de gaz à l'ouverture du tube. Le contenu du tube étendu

Dosage du sodium sur l'acide libre $C^5H^{11}-C^{\circ}(SO^3NaH)^2-CO^2H$

subst 0,1877

SO^4Na^2 0,0762

Na % = 13.4

théorie 13.2

l'eau et distillé, n'entraine pas de gouttelettes huileuses, mais le distillat possède une odeur nette, quoique faible, de méthylamyl cétone. Le résidu concentré dans le vide, à sec, est lavé avec de l'alcool anhydre puis on le fait cristalliser à chaud dans 40cm³ d'alcool à 90°. Le corps précipité par refroidissement et essoré pèse 2g1
il ne précipite ni par NO^3Ag, ni par $BaCl^2$
il est fortement acide au tournesol et cristallise en longues et fines aiguilles.

Dosage de l'eau sur le corps séché à 180°.

2,0910 subit demeure à 180° pendant 0,2745
$H^2O\% = 13,13$

La théorie pour $C^5H^4 - C^7(SO^3NaH)^2 - CO^2H + 3H^2O$
est $H^2O\% = 13.43$.

Dosage de l'acidité 0,9203 de corps sec titré par $NaOH \times \frac{N}{10}$ en présence de phtaléine ont exigé 25cm³,5 de liq. alcaline pour arriver à neutralité (théorie 26.4)

Dosage du sodium sur le sel obtenu dans la neutralisation. La liqueur neutralisée évaporée dans le vide sulfurique, donne un résidu cristallin qu'on fait cristalliser

dans 50 cm³ d'alcool à 90° bouillant.
On obtient par refroidissement un corps cristallisé en aiguilles courtes, que l'on essore, lave et fait sécher dans le vide sulfurique. On y dose le sodium

{subst 0,2161
{SO^4Na^2 0,1211   Na % 18.17

{subst 0,1365
{SO^4Na^2 0,0770   Na % 18.35

Or l'amyldisulfopropionate trisodique contient théoriquement Na % = 18.65.
De l'alcool-mère de cristallisation j'ai pu retirer un corps cristallisé qui donne

{subst 0,3352
{SO^4Na^2 0,1906   Na % 18.44

L'action de HCl à 120° pendant 4 heures a donc mis en liberté l'acide
$C^5H^{11}-C^2(SO^3NaH)-CO^2H$ dont une partie importante a perdu de l'acide carbonique.

Condensation du bisulfite de soude avec l'hexylpropiolate de méthyle

Je serai très bref sur cette réaction, car l'étude en a été menée d'une manière tout à fait identique à la précédente. Je dirais seulement les faits essentiels qui caractérisent cette réaction-ci. La préparation du dérivé disulfoné est ~~sembl~~ semblable à la précédente, mais le produit obtenu est encore plus soluble, aussi est-il bon de le faire cristalliser dans 4 p. seulement d'alcool à 80° et de savoir qu'il ~~donne~~ facilement des solutions sursaturées.

Eau d'Hydratation 4g,1535 perdent à 120° 0g,3588 soit 8,63 % d'Eau.

Analyse du corps hydraté.

Sodium	subst.	0,2398	Na % 11.17
	SO^4Na^2	0,0896	
	subst	0,5127	Na % 11.16.
	SO^4Na^2	0,1764	
Soufre	subst	0,2822	S % 15.38
	SO^4Ba	0,3161	
	subst	0,4891	S % 15.23
	SO^4Ba	0,5425	

combustion { subst 0,3784 ; CO^2 0,4009 ; H^2O 0,1998 — C% = 28.9 ; H% = 5.86

{ subst 0,4582 ; CO^2 0,4890 ; H^2O 0,2290 — C% = 29.11 ; H% = 5.55

Théorie pour $C^6H^{13} - C^2(SO^3NaH)^2 - CO \cdot CH^3 + 2H^2O$

H^2O% = 8.73 Na% = 11.16 C% = 29.12

S% = 15.53 H% = 5.34

Analyse du corps anhydre

Sodium { subst 0,6968 ; SO^4Na^2 0,2600 ...... Na% = 12.1

{ subst 0,7136 ; SO^4Na^2 0,2650 ..... Na% = 12.05

Soufre { substa 0,4251 ; SO^4Ba 0,5225 ..... S% = 16.88

{ subst 0,4130 ; SO^4Ba 0,5040 ..... S% = 16.77

Combustion { subst. 0,3308 ; CO^2 0,3885 ; H^2O 0,1501 — C% = ~~[illegible]~~ 32,03 ; H% = ~~[illegible]~~ 5,04

{ subst 0.3832 ; CO^2 0.4461 ; H^2O 0,1709 — C% = 31,75 ; H% = 4.95

Théorie pour le corps anhydre

Na% = 12.23 C% = 31.92

S% = 17.02 H% = 4.78

Le composé est obtenu avec le même rendement que l'amylpropionate de méthyle disulfonate de soude. Il a même aspect au microscope.
La saponification par la soude à froid en quantité théorique, donne les mêmes résultats que avec l'homologue inférieur.
Ainsi 2gr d'hexylpropionate de méthyle disulfonate de soude sont saponifiés à froid par 9cm³8 de $NaOH \times \frac{N}{2}$ au bout de 8 jours. On constate la présence de l'alcool méthylique formé et on extrait le sel trisodique en suivant les méthodes déjà données.

Analyse du sel trisodique $C^6H^{13}-C(SO^3NaH)^2-CO^2Na + 6H^2O$

Dosage de l'eau 1gr319 de subst. desséchée à 180° perdant 0gr5800 soit 21.23% d'eau (théorie 22.31)

Dosage Na { subst 0,2834 / SO^4Na^2 0.1560 — Na% = 17.85

subst 0,3016 / SO^4Na^2 0,1830 — Na% = 17.90

théorie Na% = 17.97

Préparation de l'héxylpropionate de méthyl disulfonate de Baryum. $C^6H^{13}-C^2H^2(SO^3)^2Ba-CO^2CH^3+4H^2O$.
2gr du disulfonate de soude hydraté correspondant dissous dans 6 cm³ d'eau, sont précipités par 1gr25 de chlorure de baryum crist dissous dans 4 cm³ d'eau distillée.

Comme il a été dit le précipité est essoré, lavé, séché

Dosage de l'eau d'hydratation. 2,275 de ce corps séchés à l'air à poids constant perdent à 180° 0,2970 soit 13,05 % d'eau (théorie 13.35)

Dosage du Baryum sur le sel anhydre

{ subst 0.1873 ; SO^4Ba 0.0947 } Ba % = 29.75

{ subst 0,4408 ; SO^4Ba 0,2196 } Ba % = 29.32

Théorie Ba % = 29.33.

Préparation de l'acide hexylpropionique libre, disulfonate disodique.

$C^6H^{13}-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2H + 3H^2O.$

On le prépare comme son homologue inférieur. On part de 3 gr. d'hexylpropionate de méthyle disulfonate de soude, qu'on traite par 9 cm³ d'HCl concentré en tube scellé pendant 4 heures à 120°. A l'ouverture on recueille 100 cm³ de gaz, dans lequel domine CO^2.
Dans le liquide on caractérise la présence de l'alcool méthylique, et on extrait l'acide libre comme il a été dit pour l'homologue inférieur. Il se présente en aiguilles fines et longues,

après cristallisation dans l'alcool à 90° bouillant.

Dosage de l'eau d'hydratation 1,800 perdent à 180°
0,2237 de leur poids soit 12,43% (théor 12.90)

Dosage du sodium

subst 0,2297
SO^4Na^2 0,0907   Na% = 12.80

Théorie Na% = 12.70.

Neutralisation 0,5745 de corps sec exigent 15cc8 NaOH N/10
pour arriver à neutralité (théorie 15cc8)

Condensation du Bisulfite de Soude avec le Phénylpropiolate de Méthyle

J'ai éprouvé dans l'étude de cette réaction de sérieuses difficultés qui tiennent à plusieurs causes. Tout d'abord j'ai pu isoler dans cette réaction non seulement le dérivé sulfoné attendu, correspondant au produit obtenu dans la série grasse

$$C^6H^5-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2CH^3$$

mais encore le dérivé monosulfoné

$$C^6H^5-C^2(SO^3NaH)-CO^2CH^3$$

De plus j'ai observé ici, un fait que je n'avais pas observé dans la série grasse. Sous l'action prolongée du bisulfite, les deux composés sulfonés déjà cités subissent une saponification et donnent respectivement $C^6H^5-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2Na$

et $C^6H^5-C^2(SO^3NaH)-CO^2Na$

que j'ai également isolés. Si l'on tient compte des sulfites et des sulfates présents dans la liqueur, cela porte à 6, le nombre des sels à séparer. Le problème est rendu plus difficile encore par ce fait que les sulfonates obtenus ici sont beaucoup moins solubles dans l'alcool fort, que

les corps correspondants de la série grasse.
Une autre difficulté intéressante à signaler parce qu'elle m'a longtemps induit en erreur et arrêté dans mon travail provient de l'insolubilité relative du sel de Baryum.

$C^6H^5 - C^2H^2 (SO^3)^2 Ba - CO^2 Ba^{\frac{1}{2}}$. Insolubilité qui m'a longtemps fait croire à la présence de sulfates dans des corps qui n'en contenaient point. Je ne m'étendrais pas d'avantage là-dessus, je dirais seulement que la méthode de caractérisation des sulfates que j'emploie dans cette série, consiste à additionner le liquide à essayer d'acétate neutre de Plomb à 1% et d'un égal volume d'alcool. Dans ces conditions le sel de Plomb, correspondant au sel de Baryum mentionné ne précipite pas. Au contraire la moindre trace de sulfates est sensible et le précipité ne se redissout pas dans un excès d'acétate N. de Plomb, alors qu'il est soluble dans le S. Acétate.
Muni de cette méthode j'ai constaté que des produits qui ne contenaient pas de sulfate par la méthode au Plomb. et donnaient un

précipité à froid par $BaCl^2$; ce précipité traité à l'ébullition par l'acide chlorhydrique étendu, ne paraissait pas se redissoudre complètement, la liqueur restant nettement louche. En effet dans ces conditions il y a mise en liberté de SO^3H^2, ainsi que j'ai pu le constater directement, aux dépens du composé sulfoné mis en expérience. Celui-ci donne du sulfite de Baryum qui s'oxyde en quantité très faible, mais suffisante néanmoins pour donner un louche.
L'essai à chaud et à froid au chlorure de Baryum coïncidaient donc pour me maintenir dans mon erreur primitive.

La fixation de bisulfite sur le phényl propiolate de méthyle donne toujours lieu à des mélanges et les facteurs qui influent sur le produit final de la réaction sont: la concentration en bisulfite, la température, la durée de la réaction.
La fixation d'une seule molécule de bisulfite se fait de préférence en liqueur alcoolique à une température de 100°.

La fixation de deux molécules paraît favorisée par une élévation de la température et par une augmentation de la concentration en bisulfite. La saponification de la fonction éther-sel paraît favorisée par une élévation de la température et par une augmentation de la durée de la réaction.

Je n'ai pu isoler en quantités vraiment importantes, que les deux produits extrêmes. C'est-à-dire les corps

$C^6H^5-C^2(SO^3NaH)-CO^2CH^3$

$C^6H^5-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2Na$

Je ne décrirai donc en tant que préparations que deux types, aboutissant à l'isolement de chacun de ces deux corps. En ce qui concerne les deux autres corps, je décrirai la méthode par laquelle j'ai réussi à les isoler en petites quantités dans la préparation du phényldisulfopropionate trisodique. Leur séparation est difficile, car leurs solubilités dans l'alcool aqueux sont voisines et elle nécessite des quantités importantes de matières premières. Aussi

ne les ai-je pas obtenus très purs, néanmoins leur existence n'est pas douteuse.

Préparation du cinnamate de méthyle monosulfonate de soude

1° Méthode Dans un matras de Wurtz, on introduit successivement
{Phenylpropiolate de méthyle 10 gr (1 mol)
{Bisulfite de soude D. 1.34 80 g. (3 mol)
{alcool méthylique 25 cm³

Le matras scellé est chauffé 12 heures au B Marie bouillant. A l'ouverture, aucune pression gazeuse. Le contenu est épuisé à l'ether, qui séché et distillé laisse un résidu de 1g50 de phénylpropiolate de Méthyle n'ayant pas réagi. On le débarasse ensuite du sulfite et du sulfate par addition d'une solution au 1/3 d'acetate neutre de Plomb. Il faut environ 100 cm³ de cette solution pour qu'une addition ulterieure ne donne plus de précipité. Celui-ci est essoré, séché et pèse 22 gr. On débarasse la liqueur filtrée du Plomb en excès par l'hydrogène sulfuré à refus. On recueille environ 6 gr. de PbS par filtration, le filtrat distillé dans le vide,

laisse un résidu gommeux, blanc, qui est redissous à l'ébullition, dans son poids d'eau. Par refroidissement lent, on obtient au bout d'une douzaine d'heures une prise en masse. On essore, on lave à l'alcool. Les cristaux, examinés au microscope se présentent sous forme d'aiguilles courtes, rectangulaires. On en isole environ 3 gr.

Ces cristaux en solution aqueuse, décolorent le permanganate de Potasse à froid, ne précipitent ni par le chlorure de baryum, ni par l'acétate neutre, ni par le sous acétate de Plomb, même après addition d'alcool. Il ne décolorent pas l'iode. et ne donnent pas la réaction des acétates. Si l'on dissout le corps, dans l'acide sulfurique à 50% et que l'on distille à feu nu, il passe à la distillation une liqueur très acide, contenant de l'acide sulfureux. En même temps la vapeur d'eau entraîne quelques gouttelettes huileuses à odeur d'acétophénone.

Les eaux mères de cristallisation très riches en acétate de soude, contiennent encore

beaucoup de ce corps réducteur isolé, car elles décolorent abondamment le permanganate. Je n'ai pas réussi, par traitement ultérieur à le séparer de l'acétate de soude auquel il est mélangé.

Dosage de l'eau d'hydratation 1g,6653 de corps séché à l'air à poids constant perdent après passage dans le vide sulfurique et à 110° 0g,1905 soit 11,74 %. La théorie pour le corps :
$C^6H^5-C^2(SO^3NaH)-CO^2CH^3+2H^2O$ est $H^2O\% = 12,0$

J'ai dosé le sodium sur le corps hydraté

{subst 0,3633
{SO^4Na^2 0,0900 — Na% = 8,03 (La théorie est Na% = 8.04)

Dosage du Sodium sur le corps anhydre (La théorie donne Na% = 8,71)

{subst 0,2584
{SO^4Na^2 0,0715 ..... Na% = 8.74

Théorie Na% = 8.71

{subst 0,2339
{SO^4Na^2 0,0635 ..... Na% = 8,80

Dosage du Soufre sur le corps anhydre La théorie donne S% = 12.12

{subst, 0,4055
{SO^4Ba 0,3596 — S% = 12.18

{subst 0,4509
{SO^4Ba 0,4015 — S% = 12.23

<u>2° Méthode de Préparation</u> On fait réagir à 100° pendant 8 heures en tubes scellés, un mélange

{10 gr. phényl propiolate de méthyle
{80 gr. Bisulfite de soude (D.134)
{40 cm³ d'alcool méthylique.

On obtient une liqueur limpide, qu'on sature exactement par la soude étendue. On ramène une légère acidité par l'acide acétique. On mesure le volume de la liqueur et sur 2 cm³ qu'on en prélève, on dose SO^2 (par l'iode $\frac{N}{10}$ et ~~l'empois~~ l'empois d'amidon comme indicateur) On peut calculer la quantité d'eau oxygénée neutre et titrée qui est approximativement nécessaire pour transformer tout le sulfite en sulfate. Cette opération étant faite et la liqueur ne décolorant plus l'iode, on concentre dans le vide par distillation, et l'on ramène le volume à 100 cm³. On ajoute 160 cm³ d'alcool à 95° et on laisse déposer le sulfate pendant 12 heures, la presque totalité est ainsi éliminée. On l'essore. La liqueur neutre, résultant de la filtration est concentrée dans le vide par distillation, et l'on

termine la dessication dans le vide sulfurique. On recueille ainsi 22 gr. qu'on épuise par 200 cm3 d'alcool à 95° bouillant. On laisse refroidir pendant 12 heures. On filtre, on distille dans le vide, jusqu'à siccité. Le résidu sec est redissous dans son poids d'eau bouillante, on transvase dans un petit cristallisoir et on laisse cristalliser le produit par évaporation lente. J'ai isolé en opérant ainsi, successivement, 2 portions cristallines qui après lavage à l'éther pèsent 7 gr et titrent Na % 8.75. (subst 0,3885 et SO^4Na^2 0.1049)
La théorie est 8,71.
Ce sel est identique à celui qu'on obtient dans la préparation précédente. J'ai réussi à le faire cristalliser, non seulement dans l'alcool à 95° mais dans un mélange d'alcool - éther. ~~bouillant~~ à l'ébullition.
L'eau mère de cristallisation dépose finalement des cristaux non homogènes, et qui en solution précipitent le S. Acétate de Plomb. Evaporés à sec, elles laissent un résidu de 7 gr.

L'alcool à 95° de ~~cristallisation~~ a laissé après épuisement un résidu de 5 gr. 30. (sec) titrant Na % 11.37 et réduisant fortement le permanganate à froid.
Je n'ai pas réussi à en sortir un sel pur.
J'ai verifié que ce résidu, précipitait par le S. Acét. de Plomb et peu $BaCl^2$ en liqueur concentrée.

Préparation du Phényldisulfopropionate-trisodique. $C^6H^5-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2Na$.
Méthode d'isolement du sulfocinnamate disodique $C^6H^5-C^2(SO^3NaH)-CO^2Na$
et du Phénylpropionate de Méthyle disulfonate de Soude $C^6H^5-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2CH^3$

On chauffe à reflux au B. d'huile, un mélange contenant : { Phénylpropiolate de Méthyle 50 gr
Bisulfite de Soude (D. 1.34) 500 gr
On entretient l'ébullition en maintenant la température du Bain d'Huile de 120° à 130°.
On chauffe ainsi 40 heures. On constate que les gaz d'ébullition entraînent

très peu d'acide carbonique et sont constitués surtout par de l'acide sulfureux.
Pour cela on fait barboter le gaz à travers une série de laveurs à permanganate de potasse destinés à retenir SO^2. Un dernier flacon laveur contient une faible quantité d'une solution de permanganate étendue et sert de contrôle. Le gaz barbote ensuite dans l'eau de chaux, puis se dégage dans l'atmosphère (en passant) à travers un tube à ponce potassée.
C'est surtout au début de l'opération que le liquide bouillant perd du gaz sulfureux. Quand la réaction est considérée comme terminée, au bout de 40 heures, on laisse refroidir, on étend d'eau et on épuise à l'éther pour entraîner le phénylpropiolate de méthyle qui n'a pas réagi (poids 7 g)
La liqueur résiduelle, est additionnée de 25 cm3 d'une solution de sulfate de manganèse à 1%. On fait barbotter dans cette liqueur un courant d'air filtré, pour oxyder le sulfite. Après plusieurs jours, quand

une prise d'essai ne décolore plus l'iode on arrête l'oxydation.
(Au moment où j'ai fait cette opération je n'avais pas encore pensé à employer l'eau oxygénée comme oxydant, la méthode au manganèse est beaucoup plus lente, de plus elle introduit des traces de manganèse, et tous les produits isolés en contiennent même après purifications et sont colorés.)
La liqueur est alors distillée dans le vide jusqu'au moment de la prise en masse. Celle-ci est extraite et épuisée à froid par 700 cm³ d'alcool à 40°. en fractionnant. Le résidu de cet épuisement contient très peu de carbone. On distille dans le vide, la solution dans l'alcool à 40°. jusqu'à ce qu'elle se prenne en masse. On l'extrait alors du ballon et on l'épuise par l'alcool à 95°. bouillant au Soxhlet. L'épuisement d'abord notable se ralentit. On insiste pendant plusieurs jours. Après évaporation de l'alcool, on isole ainsi 30 gr

d'un produit brut, cristallisé, très soluble dans l'eau et contenant Na% = 16.1.
On le dissout dans son poids d'eau bouillante et on le laisse cristalliser par évaporation lente.
Il se dépose d'abord un sel, qui après saponification donne la réaction de l'alcool méthylique par la méthode de Denigès
Ce corps à l'analyse donne les chiffres suivants.

subst 0,1295
SO^4Na^2 0,0516 ....Na% 12.9

subst 0,3042
SO^4Na^2 0,1204 ....Na% 12.54

subst 0,3925
SO^4Na^2 0,1470 ....Na% 12.14

subst 0,3301
SO^4Ba 0,4073 ....S% 16.94

Or le composé $C^6H^5-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2CH^3$ doit donner théoriquement Na% 12.54. S% = 17.39

La portion qui cristallise ensuite donne très faiblement, après saponification, la réaction

de l'alcool méthylique. Elle titre Na % = 15.78. mais si on la fait recristalliser dans l'alcool à 50° on en retire un corps. homogène au microscope qui donne à l'analyse Na % = 17,01

La troisième portion isolée, ne donne ainsi que très faiblement, par la méthode si sensible de Denigès, la réaction de l'alcool méthylique après saponification.
A l'analyse, elle indique

{subst. 0,3494
{SO^4Na^2 0,1704 — Na % = 16.11

{subst 0,2917
{SO^4Ba 0,2660 — S % = 12.40.

Recristallisée dans l'alcool à 50° elle donne

{subst 0,2570
{SO^4Na^2 0,1327 — Na % = 16.75

La théorie pour $C^6H^3-C^2(SO^3NaH)-CO^2Na$ donne Na % = 16.91 S % = 11.76.

Sur les portions qui ont été épuisées au

Soxhlet par l'alcool à 95°, on fait un traitement destiné à les débarasser complètement des sulfates.
Pour cela, on les remet en solution dans 20 parties d'alcool à 40° et l'on ajoute une quantité d'acétate neutre de Plomb (en solution au 1/4) plus que suffisante, pour précipiter à l'état de SO^4Pb, tout l'acide sulfurique contenu dans la solution à l'état de sulfate de Soude.
On laisse 24 heures le précipité se déposer. On décante et on filtre. Pour faire cette élimination, on emploie environ $0^g,60$ d'acétate neutre de Plomb pour 100 cm³ de solution.
On vérifie, sur une prise d'essai, par le sulfhydrate d'Ammoniaque, que la liqueur contient du Plomb en excès. On élimine l'excès de Plomb par l'hydrogène sulfuré et on concentre par distillation dans le vide à sec, on pèse et l'on redissout dans le moins possible d'alcool à 40° bouillant et l'on précipite par l'alcool fort à l'ébullition. Par une série de précipitations fractionnées et de concentrations dans le vide, on isole, un sel

déliquescent, qui ne donne plus après saponification la réaction de l'alcool méthylique.

A l'analyse, il donne

{subst. 0,1950
{SO^4Na^2 0,1138 .... Na% 18.88

{subst 0,2305
{SO^4Na^2 0,1347 ..... Na% 18.96.

{subst 0,3005
{SO^4Ba 0,3829 S% 17.50.

après recristallisation, on trouve

{subst 0,2782
{SO^4Na^2 0,1569. --- Na% = 18.29

{subst 0,2525
{SO^4Ba 0,3170 --- S% = 16.85

les chiffres théoriques pour

$C^6H^5-C^2(SO^3NaH)^2-CO^2Na$ sont

Na% = 18,35

S% = 17,02

Les cristaux isolés, forment une masse d'aspect gélatineux difficile à essorer. Il faut les examiner avec un fort grossissement ~~et~~ monter la préparation dans la glycérine

pour distinguer des touffes d'aiguilles, serrées les unes contre les autres.

Preparation du sel tribarytique

J'ai fait recristalliser ce sel de soude et j'en ai dissous 2 gr. dans 4 cm³ d'eau; j'ai ajouté 2 gr. de chlorure de Baryum dissous dans 4 cm³ d'eau, le précipité est lavé avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que les eaux de lavage ne précipitent plus par l'azotate d'argent.

Le précipité examiné à un fort grossissement, dans la glycérine, est formé de cristaux losangiques.

Desséché à 130° on y dose le baryum.

subst 0,2365
SO^4Ba 0.1620 $Ba\% = 40.30$

théorie pour

$C^6H^5 - C^2(SO^3)^2Ba - CO^2Ba^{1/2}$

$Ba\% = 40.26.$

J'ai déterminé la solubilité dans l'eau à 18° de ce sel, elle est de 0,75% seulement

— Conclusions. —

J'ai déjà donné un long effort à la belle réaction dont Mr Moureu m'a confié l'étude, mais le champ qu'elle ouvre à l'investigation chimique est vaste et l'on peut considérer le présent travail ~~trav~~ comme la base seulement d'un édifice futur, à l'édification duquel j'espère contribuer encore.

Je ne me dissimule pas les imperfections de ce travail, dont certains points demandent à être complétés et fouillés davantage, pour obtenir une œuvre homogène dont toutes les parties se tiennent. Mais ce sont là mes premiers pas dans un sujet entièrement neuf, avec lequel j'ai seulement fait connaissance et dont j'ai établi les grandes lignes.

Ainsi que je l'ai dit, la réaction que j'ai étudiée n'a jamais été signalée dans la littérature chimique. J'espère avoir réussi à en montrer la généralité (du moins quand on l'applique aux acides et aux éthers-sels acétyléniques.)

Tous les corps que j'ai isolés et décrits sont nouveaux. En particulier le sulfocinnamate de soude ne présente pas encore d'analogue dans la litterature chimique. Le corps le plus voisin que je puisse en rapprocher, est l'éthylènemonosulfonate de potassium $CH^2 = CH - SO^3H$ préparé par Kohler [Am. Chem. Journ. t 20 p. 680 (1898)] et qui ~~[illegible]~~ jusqu'à présent est le seul acide éthylénique sulfoné signalé dans la série grasse, ~~et dont~~ La remarquable étude de ce corps faite par Kohler a donné des resultats très interessants. Je compte poursuivre l'étude du sulfocinnamate que j'ai isolé et ~~[illegible]~~ comparer mes resultats avec ceux qu'a obtenus Kohler.

Les procédés de ~~[illegible]~~ préparations que j'ai utilisés dans la série aromatiques sont susceptibles d'être généralisés et pourront, dans bien des cas, être utilisés avec avantage. La transformation des sulfites en sulfates par l'eau oxygénée agissant en liqueur neutre, permet en particulier, une notable amélioration des rendements en corps sulfonés.

J'ai été assez heureux, pour établir la constitution des dérivés monosulfonés que j'ai isolés et montrer que le groupement $-SO^3H$ se fixe en β par rapport au carboxyle. Ce résultat, assez probable à priori (par analogie avec ce qui se passe dans la fixation des alcools sur les éthers-sels acétyléniques.) n'avait pas encore été atteint jusqu'ici. Carl Valet qui a fixé SO^3KH sur l'ac. cinnamique, n'a pas établi la constitution de l'acide hydrosulfocinnamique qu'il a obtenu. Il en est de même de Heusler qui a fixé le bisulfite de soude sur l'aldéhyde cinnamique.

Je n'ai pas encore établi la constitution des dérivés disulfonés avec certitude, mais les expériences que j'ai déjà faites rendent très probables la fixation des deux groupements SO^3H sur le même carbone, en β par rapport au carboxyle.

Je pense pouvoir en fournir avant peu la preuve expérimentale

Me plaçant au point de vue des

applications thérapeutiques possibles des composés que j'ai obtenus ; ce point de vue intéresse hautement le pharmacien ; je ferai remarquer que le composé

$$C^6H^5 - C(SO^3Na) = CH - CO^2Na$$

que j'obtiens assez facilement, se rapproche du cinnamate de soude, dont il constitue un dérivé sulfoné.

Or le cinnamate de soude, connu en thérapeutique, sous le nom d'Hétol, a été préconisé par Maux et Landerer et employé en injections hypodermiques à des doses progressivement croissantes de 1 à 25 milligrammes (dose maxima). Ces injections faites tous les deux ou trois jours provoqueraient une phagocytose considérable.

Le dérivé monosulfoné du cinnamate de soude sera peut être un ~~dérivé~~ succédané intéressant contre la redoutable maladie. Mais ici, de longues années d'expérimentations et de nombreuses statistiques pourront seules résoudre la question de savoir, si ce corps peut entrer dans l'arsenal thérapeutique.

E. Lasausse.

BIBLIOTHÈQUE DE L'ÉCOLE DE PHARMACIE PARIS

